

報 文

# 水/非イオン界面活性剤/長鎖アルコール系における 相平衡とマイクロエマルジョン及びベシクル形成

吉田 充秀・國枝 博信  
横浜国立大学工学部物質工学科 (物性化学)  
(〒240 横浜市保土ヶ谷区常盤台156)

## Phase Equilibria and Formation of Microemulsions and Vesicles in a Water/Nonionic Surfactant/Long-chain Alcohol System

Mitsuhide YOSHIDA and Hironobu KUNIEDA

Division of Materials Science and Chemical Engineering (Physical Chemistry),  
Faculty of Engineering Yokohama National University  
(Tokiwadai 156, Hodogaya-ku, Yokohama-shi, 〒240)

An isolated surfactant phase (microemulsion, D') appeared near a water-surfactant axis in a water/dodecyl octaethylene glycol ether/1-dodecanol system. The D' phase formed two types of three-phase triangles with excess water, lamellar liquid crystalline and reversed micellar solution phases. The solubilization of 1-dodecanol in the D' phase was rather small. The composition in the D' phase is independent from the temperature, whereas the composition in a surfactant phase (middle phase microemulsion, D) in a hydrocarbon system was changed from water- to oil-rich regions with increase in temperature. Judging from the electrical conductivity measurement, the structures of aggregates appear to be three-dimensional continuous bilayers in the D' phase.

A lamellar liquid crystal extended towards a water corner between the single D' phase region and aqueous micellar solution phase region. The liquid crystals dispersed in water as vesicles in the dilute region. The correlation between the formation of the D' phase and water-swollen lamellar liquid crystal is discussed.

### 1 緒 言

水/非イオン界面活性剤/炭化水素系では、系に対する界面活性剤の親水性・親油性の釣り合った温度 (HLB 温度) 付近で、水と油を多量に膨潤した界面活性剤相 (マイクロエマルジョン, D) が生成し、水相、油相と共存した3相領域が出現することはよく知られている<sup>1)~3)</sup>。しかし長鎖アルコール、脂肪酸などの両親媒性の極性油を用いた系の相挙動の研究例は比較的少ない<sup>4)~8)</sup>。我々は水/非イオン界面活性剤/極性油系の相挙動を系統的に検討してきた<sup>6)~12)</sup>。それによると、一部の系は炭化水素系と同様な相挙動を示すが、多くの場合油の可溶化量の少ない界面活性剤相 (D') を含む3相領域が、油水比で広い組成範囲に出現することが明らかになった。本研究では長鎖アルコールを極性油として用いた系において、

その相平衡を詳細に調べ、得られた種々の液相の電気伝導度を測定することにより会合体の状態を推定した。

### 2 実 験

#### 2.1 試 料

鎖長分布の無い均一なドデシルオクタエチレングリコールエーテル ( $R_{12}EO_8$  と略す) は日光ケミカルズ (株) 製を用いた。1-デカノールは Aldrich Chemical Co. Inc. 製で純度は 99% である。塩化ナトリウムは純正化学 (株) 製特級を使用した。

#### 2.2 方 法

所定の組成の試料をアンブルによる (熔) 封し、恒温槽中にて振とうし溶解平衡に達したのち、放置し、相分離の有無、液晶の存在などを調べた。液晶の検出には偏光板を用いた。液晶の型は偏光顕微鏡によって決定した<sup>13)</sup>。

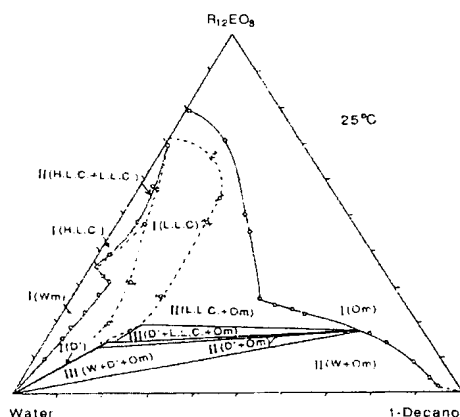
電気伝導度の測定には、溶液構造による電導度変化をとらえるために純粋の代わりに 3 wt% 塩化ナトリウム水溶液を用いた系で測定した。測定機器は(株)扶桑製作所製の 4-端子型電導計 (HECS 986) を使用した。ベシクルの観察はすべて 25°C で行い、VEM (Video Enhanced Microscopy)<sup>10,13)</sup> によって確認した。VEM 観察にはオリンパス(株)製光学顕微鏡 BH-2 及び浜松ホトニクス(株)製イメージプロセッサ ARGUS-10 を用いた。ベシクルの大きさは Coulter Co. Ltd. 製の Model N4 MD Sub-micron Particle Analyzer を用い、希釈前後で相分離していない試料について動的散乱法で求めた。

### 3 結果と考察

#### 3.1 水/ $R_{12}EO_8$ /1-デカノール系の相平衡

25°C における水/ $R_{12}EO_8$ /1-デカノール系の低濃度領域の相図は既に報告しているが<sup>10,11)</sup>、全組成における詳細な相図を Fig.-1 に示す。

水/ $R_{12}EO_8$  2 成分系では広範囲にヘキサゴナル液晶が存在する<sup>16)</sup>。長鎖アルコールが入ると、ヘキサゴナル液晶とラメラ液晶の混在する領域を経てヘキサゴナル液晶は消失する。両液晶の間には等方性の粘ちような液相 (viscous isotropic solution) が存在するが、その領域は相の分離が不安定なため特定できず、相図には示し



I, II and III indicate one-, two- and three-phase regions, respectively. Wm and Om are aqueous micellar and nonaqueous reversed micellar phases. W is an excess water phase. D' denotes a surfactant phase, which corresponds to  $L_3$ , different from D phase observed in water/nonionic surfactant/hydrocarbon systems. L.L.C. and Hex. denote lamellar and hexagonal liquid crystalline phases, respectively.

Fig.-1 Phase diagram of a water/ $R_{12}EO_8$ /1-decanol system at 25 °C.

ていない。界面活性剤低濃度側では水-界面活性剤軸に沿って等方性 1 液相であるミセル水溶液相 (Wm) 領域が存在し、アルコールが加わるとラメラ液晶相 (L.L.C.) が現れる。3 相領域を形成する液晶は、偏光顕微鏡によってラメラ液晶であることを確認した<sup>13)</sup>。ラメラ液晶存在領域は三角図中央付近に広く存在している。ラメラ液晶 1 相領域は長鎖アルコールの比較的低濃度領域に存在し、液晶を含む 3 相三角形の一頂点と接している。一方、アルコール-界面活性剤軸には逆ミセル溶液相 (Om) が広く存在している。界面活性剤低濃度領域には液晶を含まない 3 相 ( $W+D'+Om$ ) と液晶を含む 3 相 ( $D'+L.L.C.+Om$ ) の 2 種類の 3 相領域が存在する。各 3 相領域は 3 本の tie line に囲まれた三角形で表され、共存 3 液相の各組成は 3 相三角形の頂点で示される。Fig.-1 の 3 相領域は高速液体クロマトグラフィー (HPLC) で組成を調べることによって求めた<sup>10)</sup>。

3 相領域の水-界面活性剤軸側には、D 相とは異なる界面活性剤相 ( $D'$ ) が非常に低濃度まで、ごくせまい領域に存在する。この 1 液相領域は、界面活性剤濃度 1 wt% 以下まで存在することを確認した。 $D'$  相はオキシエチレン基の比較的短い非イオン界面活性剤と水との 2 成分系において現れる、孤立した等方性 1 液相 ( $L_3$  相; anomalous 相) に相当する。 $D'$  相を含む 3 相領域は、D 相を含む 3 相領域と異なり、温度を上昇させても、 $D'$  相の組成は油側にほとんど移行しない。一方、Om 相の組成は水軸に近づき、3 相領域は消失する。このように、3 相領域の相挙動が全く異なることから、 $D'$  相と D 相は区別できる。2 成分系における  $L_3$  相の構造は、ラメラ液晶が部分的に融解した、巨大なディスク状ミセルとされていたが<sup>16,18)</sup>、最近の研究より three-dimensional continuous bilayer 構造が支持されている<sup>19,22)</sup>。炭化水素と極性油を適度に混合した油を用いると、 $D'$  相は D 相 (Middle-phase microemulsion) と共存して、4 相を形成することが知られている<sup>21-23)</sup>。すなわち、水相、油相と共存するマイクロエマルションは少なくとも 2 種類ある。水/非イオン界面活性剤/炭化水素系でも  $D'$  相を含む 3 相領域は出現するが、その領域は水-界面活性剤軸に限られており、広い水油比にわたり出現することはない<sup>1)</sup>。

一方、 $D'$  相と Wm 相の間には、ラメラ液晶と水相が共存する 2 相領域が存在する。この領域でベシクルが生成することを見いだした。この領域の試料を 20 s 振とう後、VEM (Video Enhanced Microscopy)<sup>12,13)</sup> で観察したところミエリン及びベシクルの形成が確認された。

水に分散した巨大な多層ベシクルの表面から液晶膜がはがれていき、ミエリンを形成した (Fig.-2 a)。ミエリンの先端は膨張してちぎれて、小さいベシクルへ変化

した。F m あり、相図中メラ液晶やや不透明の面間水/ $R_{12}E$  が極めて域が存在果から、なる傾向対し 98% 領域 (R 90 nm の急速に小シクルはと成長すば一定のこの結クルを生

(a) V in a wa  
nol syst  
%;  $R_{12}E$   
(b) V  
gion of  
The cor  
decanol

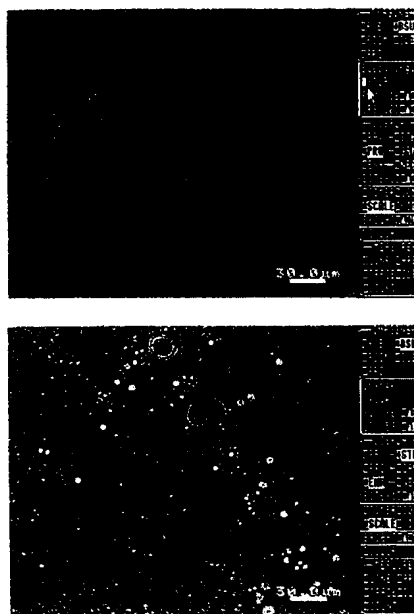
主軸に  
領域  
L.L.C.)  
顕微鏡に  
ラメラ液  
う。ラメ  
領域に  
ている。  
溶液相  
領域には  
む3相  
する。  
で表さ  
示され  
フィー  
。  
異なる  
まい傾  
度1 wt  
キシエ  
の2成  
(L<sub>3</sub>相  
領域は、  
も、D'  
m相の  
ように、  
とD相  
ラメラ  
ルとさ  
asional  
。炭化  
D'相は  
して、4  
わち、  
くとも  
系でも  
K-界面  
現する

水相が  
ルが生  
s振と  
、13)で  
認され  
晶膜が  
。ミエ  
へ変化

した。Fig.-2 b のベシクルで大きいものは径が約 30  $\mu$ m あり、安定な分散系である。

相図中で水頂点に近づくにつれて、水含有量の多いラメラ液晶特有の Bragg 散乱による発色光から、青白いやや不透明な液相になった。このような液晶については液晶の面間隔が広がっているという報告がある<sup>22), 24)~26)</sup>。水/R<sub>12</sub>EO<sub>8</sub>/デカノール系も界面活性剤分子層の面間隔が極めて大きくなるために、水頂点付近まで液晶1相領域が存在していると考えられる。また動的光散乱法の結果から、ベシクルは水で希釈するにつれて次第に小さくなる傾向 (10<sup>4</sup> nm  $\rightarrow$  10<sup>2</sup> nm) があつた。また水が系に対し 98% 以上存在して、1-デカノールの極めて少ない領域 (R<sub>12</sub>EO<sub>8</sub>/デカノール比で 82/18 以上) では、40~90 nm の小さな粒径が測定された。この領域は粒子が急速に小さくなっており、ミセル領域と推定される。ベシクルは試料振とう直後は粒径が小さく、静置しておくで成長する傾向がみられた。その後は、経時変化せずほぼ一定の大きさを保った。

この結果と水/R<sub>12</sub>EO<sub>8</sub> 2 成分系ではミエリン、ベシクルを生成しないことから判断すると、長鎖アルコール



(a) VEM picture of myelin figures and vesicles in a water-rich region of a water/R<sub>12</sub>EO<sub>8</sub>/1-decanol system at 25 °C. The composition : water 98.4 %; R<sub>12</sub>EO<sub>8</sub> 1 %; 1-decanol 0.6 %.

(b) VEM picture of vesicles in a water-rich region of a water/R<sub>12</sub>EO<sub>8</sub>/1-decanol system at 25 °C. The composition : water 98.7 %; R<sub>12</sub>EO<sub>8</sub> 0.8 %; 1-decanol 0.5 %.

Fig.-2 (a) and (b)

分子は R<sub>12</sub>EO<sub>8</sub> とともに、flexible な混合 2 分子膜を形成するために<sup>27)</sup> ベシクルが生成すると考えられる。さらに Fig.-1 より、ラメラ液晶領域に隣接して D' 相が存在することは、両相の性質が類似していることを示唆している。

### 3.2 温度による相平衡の変化

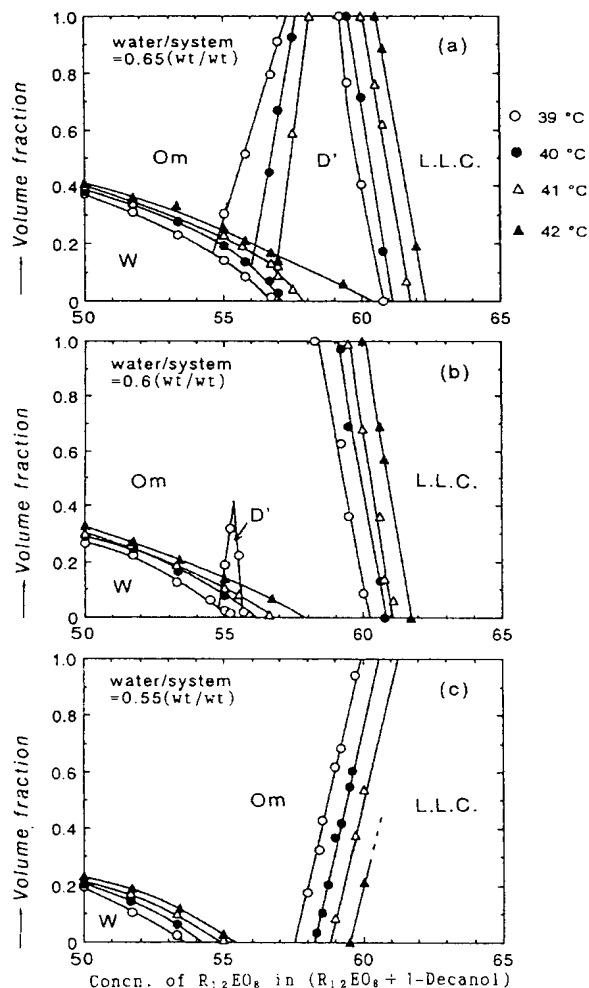
水/R<sub>12</sub>EO<sub>8</sub>/1-デカノール系において温度を上げていくと、D'+L.L.C.+Om の 3 相領域が縮小して、なおかつ W+D'+Om 3 相の内、D' 相と Om 相の組成が近づいていき、41 °C 以上の温度にて両相の組成が一致する<sup>10)</sup>。その結果、溶解度曲線は水頂点からアルコール頂点まで連続する。以前の結果<sup>10)</sup> から、D'+L.L.C.+Om の 3 相領域が消えるとき、D' 相と Om 相の 1 相領域がつながり、そこで 2 液相間の臨界点 (plait point; isothermal critical point) が出現することが明らかになっている。液晶を含む 3 相において、D' と Om の組成が一致する (臨界点) だけでなく、同時に L.L.C. の組成もそこで等しくなれば、この点は臨界等組成点 (critical azeotropic point) になるが、現段階でははっきりしなかった。等組成点 (azeotropic point) は共存する分子間相互作用の異なる 2 相 (固相-液相、液相-気相、液晶-液相) が、あたかも単一物質のようにふるまう点であり、2 相の部分モル容積が異なるにもかかわらず、組成が等しくなる点である<sup>28)</sup>。

水/R<sub>12</sub>EO<sub>8</sub>/1-デカノール系において系に対する水の重量分率を固定して R<sub>12</sub>EO<sub>8</sub>/1-デカノール比を変え、各温度に対する相容積の変化を調べた。

Fig.-3 (a), (b), (c) では系に対する水の重量比をおおの 0.65, 0.6, 0.55 に保った。Fig.-3 (b) では上相からラメラ液晶相が現れるのに対して、Fig.-3 (c) では下相に液晶相が存在する。したがって (b) と (c) の間に Om と L.L.C. 相を区別している境界線が垂直になる組成が存在すると考えられる。すなわち、そこでは両相の組成が一致する等組成点に相当すると考えられる。また、W+D'+Om 3 相の消失する点 (D'-Om 間臨界終点) は、Fig.-3 (a) より水 : 界面活性剤 : アルコール重量比が 65 : 20 : 15 の組成付近に存在し、臨界終点温度は 41 °C と 42 °C の間であることがわかる。

以上の結果から水の多い領域の相挙動を模式的に Fig.-4 に表現する。

図中の矢印 (a), (b), (c) は Fig.-3 (a), (b), (c) にそれぞれ対応している。39 °C では溶解度曲線よりラメラ液晶は高濃度側に存在していて、1 液相領域は連続している。したがって、液晶領域が可溶化曲線に貫入する等組成終点は 39 °C より低温にある。また、溶解度曲線内には W+D'+Om の 3 相領域があり、一定圧力下では D'-Om 相間及び W-D' 相間の二つの臨界点が存在する。



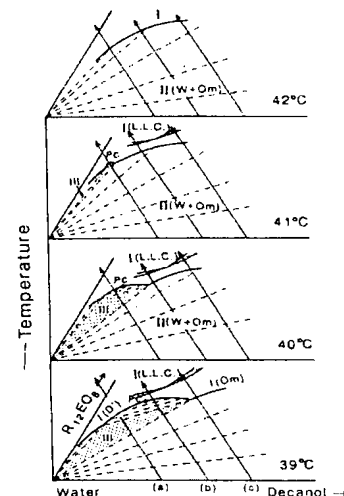
The water/system (wt/wt) ratios are (a) 0.55, (b) 0.60, (c) 0.65, respectively.

Fig.-3 The change in volume fractions of respective phases as a function of  $R_{12}EO_8$  in ( $R_{12}EO_8$ +1-decanol) at 39 (○), 40 (●), 41 (△), 42 (▲) °C.

40°C 及び 41°C では、3 相領域における D' 相と Om 相の組成が互いに近づく。42°C では両相は臨界溶解して臨界点は消失し(臨界終点)、3 相領域も消失する。

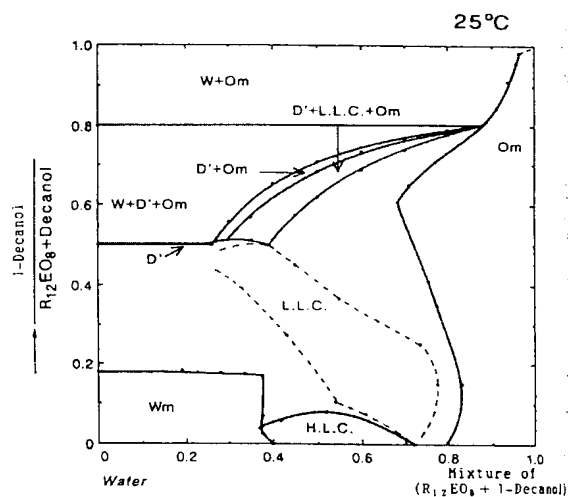
### 3・3 長鎖アルコールによる HLB の変化

水/非イオン界面活性剤 2 成分系において、温度の上昇と共に、界面活性剤は相対的に親油性になる。オキシエチレン基が短いと (HLB number が 7~11)、曇り点曲線にラメラ液晶が貫入し、L<sub>3</sub> 相が出現する複雑な相平衡を呈する<sup>16), 30)</sup>。一方、3 成分系では長鎖アルコールと界面活性剤は混合分子層を形成する。従って、長鎖アルコール/非イオン界面活性剤混合比を大きくすると、



Each arrow corresponds to Fig.-3.  $P_c$  indicates a critical point between D' phase and Om phase. Dotted areas are three-phase triangles of (W+D'+Om). Dotted lines are tie lines.

Fig.-4 Schematic phase behavior in a water-rich region of a water/ $R_{12}EO_8$ /1-decanol system at constant pressure.



The axis of ordinate is 1-decanol/( $R_{12}EO_8$ +1-decanol) (wt/wt). The axis of abscissa is ( $R_{12}EO_8$ +1-decanol)/system (wt/wt).

Fig.-5 Phase diagram of a water/ $R_{12}EO_8$ /1-decanol system at 25°C.

一定温度で、混合界面活性剤は系に対し親油性になると考えられる。すなわち、一定温度で、水/非イオン界面活性剤 2 成分系と類似した相図が得られるはずである。これを確かめるため、長鎖アルコールと親水性非イオン界面活性剤の混合物を疑似 1 成分系と見なして Fig.-1

を描き、  
25°C の  
デカノール  
+1-デカノール  
系に非イオン  
界面活性剤を  
加えた相図が  
成分系に溶解  
し、過剰の  
界面活性剤は  
くっつき、  
+Om) となる。  
鎖アルコール  
は取り除かれ  
る。よって、  
系の L<sub>3</sub>  
3・4  
純水、  
はいずれも  
いて電場を  
なわち、  
できる。  
るので、  
化ナトリウム  
系の相図は  
2つの  
べて水の  
相の組成  
L.L.C.

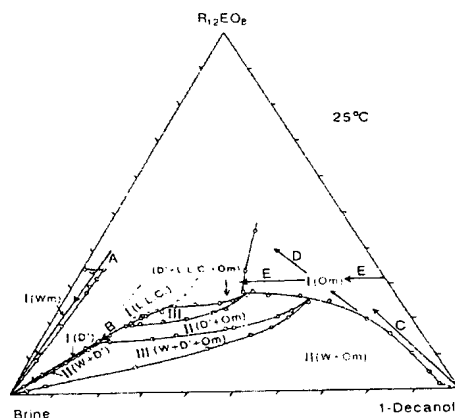
を描き直した。

25℃における水/ $R_{12}EO_8$ /1-デカノール系を縦軸に1-デカノール/ $R_{12}EO_8$ の混合比をとり、横軸に水/( $R_{12}EO_8$ +1-デカノール)重量分率をとっている。確かに、水/非イオン界面活性剤2成分系の温度変化の相図と類似した相図が、一定温度で得られた。すなわち水/ $R_{12}EO_8$ 2成分系の相図<sup>10), 22)</sup>でみられるように、ラメラ液晶領域が溶解度曲線(曇り点曲線)を分断している。相図中には過剰のアルコール溶液相 (Om) が共存するために、いくつかの多相領域 (W+D'+Om, D'+Om, D'+L.L.C.+Om) が存在している。過剰の Om 相の存在を無視すると、水/ $R_{12}EO_8$ 2成分系の相図に類似しており、長鎖アルコールによって HLB が変化していることが読み取れる。すなわち長鎖アルコールの比率を増すことによって界面活性剤が相対的に親油性になることを示している。加えて、3成分系で現れる D' 相が、上記2成分系の L<sub>3</sub> 相に相当することの根拠にもなっている。

### 3.4 塩添加の相平衡への影響

純水、非イオン界面活性剤、長鎖アルコールの電導度はいずれもきわめて低い。そこで水の代わりに塩水を用いて電導度を測定することにより、相中の水の状態、すなわち水連続であるのか、そうでないか推定することができる。しかし、塩により相平衡が変化する可能性があるため、最初に相挙動を調べた。Fig.-6 は 3 wt% 塩化ナトリウム水溶液/ $R_{12}EO_8$ /1-デカノール疑似3成分系の相図である。

2つの3相領域における Om 相の組成が Fig.-1 に比べて水の多い領域に移っている。また、D' 相と L.L.C. 相の組成は界面活性剤高濃度側に移っている。とりわけ L.L.C. 相の移動は大きく、その結果 D'+Om 領域が拡大している。



The concentrated region is omitted. The arrows inside one-phase regions show dilution pathways followed for electrical conductivity measurements.

Fig.-6 Phase diagram of a brine (3 wt% NaCl)/ $R_{12}EO_8$ /1-decanol system at 25°C.

大している。一方、水相 (W) の組成は変わらずに塩水頂点に留まっている。1相領域において、Wm 領域はアルコール低濃度方向に後退縮小し、Om 領域は界面活性剤高濃度方向に移動している。D' 領域は Fig.-1 に比べてやや細長く延びているものの、その位置はほとんど移動していない。このことから、水/非イオン界面活性剤/長鎖アルコール系に塩を添加することは、ラメラ液晶を不安定化し、なおかつ界面活性剤を系に対し相対的に親油性にすることを示唆している。

Fig.-7 に 41℃ における塩水/ $R_{12}EO_8$ /1-デカノール系の相図を示す。

塩を添加しているため、41℃ ですでに D' 相と Om 相が一致して W+D'+Om の3相は消失している。界面活性剤-水軸付近には等方性1相領域 (Wm) が広がっている。この温度では水-アルコール軸から広がる main miscibility gap には等方性液相からなる2相 (W+Om) 領域しか存在しない。以上の結果から、塩添加により界面活性剤が相対的に親油性になり、塩無添加系と比較して相平衡がやや低温側に移行することを除けば基本的に大きな変化は無いと言える。

### 3.5 組成と界面活性剤の会合形態の変化

Fig.-6 に示した各線の組成で電導度を測定した。25℃ における 3% NaCl 水溶液の電導度は  $4.85 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、1-デカノールは  $3.0 \times 10^{-10} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  である。また塩水/1-デカノール=1/1 (wt/wt) 溶解平衡時における含水デカノール相の電導度は  $2.80 \times 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  である。

Fig.-8 に Fig.-6 の line-A にそって測定した Wm 相領域の電導度及び Fig.-6 の line-B における D' 相領域の電導度を示す。

Win 相は水連続相であるために、電導度は系中の塩水分率に比例して増加している。Wm 領域内で得られ

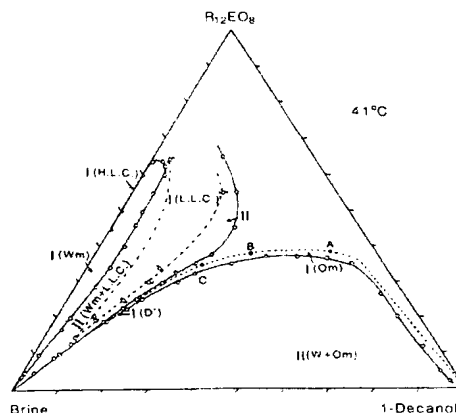
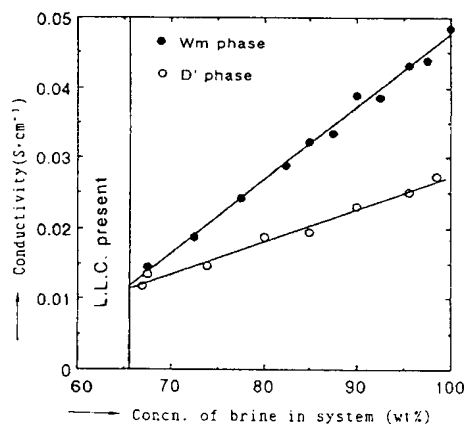


Fig.-7 Phase diagram of a brine/ $R_{12}EO_8$ /1-decanol system at 41°C.



The filled circles are Wm phase along an arrow-A. The open circles are D' phase along an arrow-B. Liquid crystalline phases appear approximately the same brine concentration in both Wm and D' regions.

Fig.-8 Electrical conductivity as a function of brine concentration in system along two water dilution lines A and B toward brine corner in Fig.-6.

る電導度は、どの組成でも他の領域に比べて高い値を示している。一方、D' 相領域の電導度は同一塩水含有量における Wm 相領域と比較すると常に低電導度側に存在する。D' 相領域は少なくとも塩水含有量 98.5 wt% まで存在することを確かめた。電導度は、溶液中の塩水含有量に比例するから、同一塩水含有量における D' 相と Wm 相の電導度の比 ( $R$ ) を計算すれば D' 相中の水の連続状態が推定できる。Fig.-8 より D', Wm 相とも直線近似式が得られた。それぞれの電導度を  $Y_{D'}/S \cdot cm^{-1}$ ,  $Y_{Wm}/S \cdot cm^{-1}$ , 系に対する塩水含有量を  $X/wt\%$  とすると次式になる。

$$Y_{D'} = 4.63 \times 10^{-4} X - 1.89 \times 10^{-2} \quad (1)$$

$$Y_{Wm} = 1.04 \times 10^{-3} X - 5.66 \times 10^{-2} \quad (2)$$

$$R = Y_{D'} / Y_{Wm} \quad (3)$$

式 (3) は双曲線を表している。塩水比率を減少させると、D' 相との電導度の差が小さくなっている。さらに塩水含有量を増すと、Wm, D' 領域は、いずれもラメラ液晶存在領域に到達した。

式 (3) より、Wm 相に対する D' 相の水連続性が双曲線を描いて減少し、ある塩水含有量から一定の  $R$  値に漸近する。そこで D' 相中の水がどの程度連続しているか推定を試みた。

Fig.-9 は式 (3) をプロットしている。塩水含有量が 80 wt% 以上では Wm 相は充分水連続と考えられ、これに対し D' 相は  $R=0.58 \sim 0.68$  程度の水連続性をもっている。Nilsson と Lindman は NMR を用いて水/

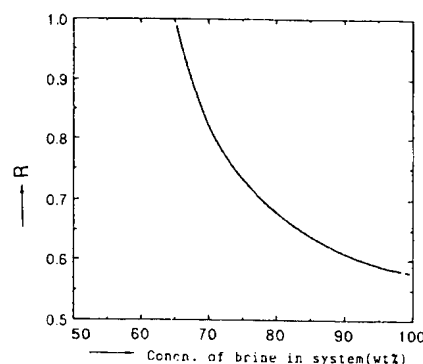


Fig.-9  $R$  (conductivity of D' phase/conductivity of Wm phase) plotted as a function of concentration of brine in system at 25°C, showing a hyperbola.

$R_{12}EO_4$  系及び水/ $R_{12}EO_3$  系の  $L_1$ ,  $L_3$  相の自己拡散係数を求めて、構造の検討に Obstruction Factor ( $A$ ) を導入した<sup>18)</sup>。この塩水含有量付近の D' 相と Wm 相の電導度比 ( $R$ ) は、水/非イオン界面活性剤 2 成分系における  $L_3$ ,  $L_1$  相の Obstruction Factor 比 (約 0.6) に近い。塩水/ $R_{12}EO_3$  疑似 2 成分系で、 $L_3$  相の電導度測定より、Obstruction effect を表した還元電導度 ( $\sigma'$ ) から、同様の結果が報告されている<sup>20)</sup>。水/ $R_{12}EO_3$ /1-デカノール 3 成分系では、Wm, D' 両相とも系に占める塩水の比率が増すにつれて、電導度は上昇している。塩水頂点近傍では、D' 相と Wm 相の組成は非常に近いにもかかわらず、電導度は異なっている。 $X=100$  では D' 相が存在しないため、 $R$  は求められないが、少なくとも  $X=98.5$  までは D' 相領域が存在した。ここでの電導度の差は、単位断面積当たりの塩水占有量の違いとは考えられない。なぜならば、電導性の極めて小さい ( $R_{12}EO_3$ +1-デカノール) 混合物が、両相中に占める割合を等しくとっているからである。すなわち両相中の塩水占有量が等しいので、Wm 相と D' 相間の構造の違いが、電導度差として現れたと考えられる。また D' 相は、希釈すると W+D' の 2 相系に移行することからも、単に水相中に巨大なミセルが存在している状態ではなく、いわゆる three-dimensional continuous bilayer 構造<sup>19)~22)</sup> と考えられる。すなわち D' 相の構造は水を界面活性剤 2 分子膜で包んだ会合体で、部分的にバルク(水相)の連結したネットワーク構造をとると推定される。Fig.-10 に模式的な D' 相の構造を示す。

次に Fig.-6 の line-C, D における電導度変化を Fig.-11 に示す。

Om 相の電導度は D' 相や Wm 相に比べて、非常に低い値 (1/1000 以下) にとどまっている。したがって、アルコール連続相であることがわかる。

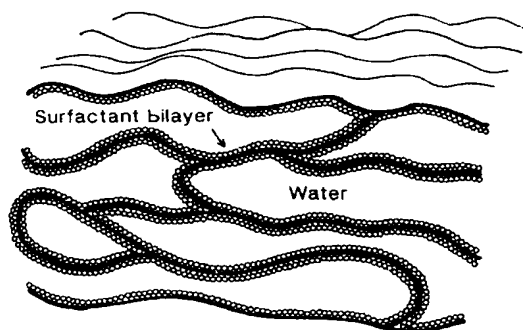
The  
factant  
Fig.-10

Log (conductivity/ $S \cdot cm^{-1}$ )

Fig.-11

Fig.-

これ  
ち、ア  
り、非  
導度を  
わかる。  
導度は  
が逆ミ  
ことを示  
を越え  
とは逆ミ  
行するこ  
ように、  
している  
果を Fig  
塩水含



The bound water-bulk is surrounded with surfactant (+cosurfactant) bilayers.

Fig.-10 Schematic illustration of the structure of D' phase.

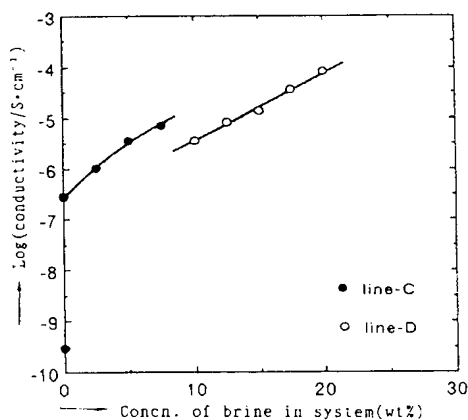
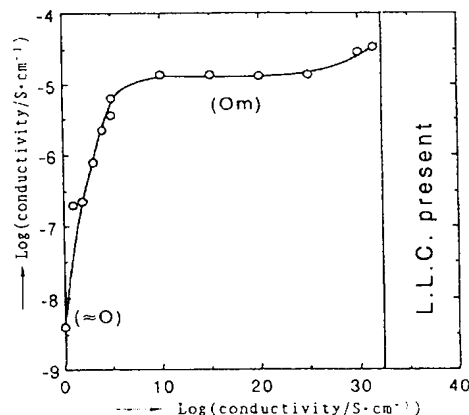


Fig.-11 The logarithm of electrical conductivity as a function of brine concentration along arrows-C and -D in Fig.-6.

Fig.-12 に Fig.-6 line-E における電導度を示す。

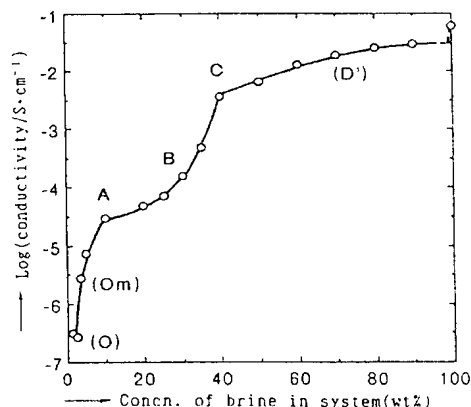
これは系に対する界面活性剤の濃度を 30 wt% に保ち、アルコール/塩水比を変化させたものである。図より、非イオン界面活性剤はアルコールとほぼ同程度の電導度を持っており、塩水が系の電導度を支配することがわかる。Fig.-12 では系中の塩水量に左右されず、電導度は一定値を示す領域が存在する。これは溶液の構造が逆ミセルであり、会合体の大きさだけが膨張していることを示唆している。系に対する塩水含有量が 32 wt% を越えると Om はラメラ液晶構造へ移行する。このことは逆ミセルが最密充填を経て bicontinuous 構造に移行することを示唆している。41℃ では Fig.-7 に示すように、等方性の 1 液相が塩水頂点から油頂点まで連続している。この可溶化曲線に沿って電導度を測定した結果を Fig.-13 に示す。

塩水含有量の増加にしたがって、電導度は段階を踏ん



Above 32.5% in brine concentration, a lamellar liquid crystalline phase appears.

Fig.-12 The logarithm of electrical conductivity as a function of brine concentration along an arrow-E in Fig.-6.



A is the transition region between changing in number of reversed micelles and changing in size. B is the transition region between Om-structure and bicontinuous structure. C is the transition region between bicontinuous structure and D'-structure.

Fig.-13 The logarithm of electrical conductivity as a function of brine concentration measured along the dotted line in Fig.-7 at 41℃.

で増加している。アルコール溶液に塩水を加えると A 点まで電導度は初め大きく増加し、その後電導度の増加は鈍る傾向にある。これより、初めは界面活性剤濃度が増し、逆ミセルの個数が増加して、電導度が上昇したと推定される。A-B 点間では系中の界面活性剤濃度をほぼ一定に保ち、塩水の含有量を増やしている。それにもかかわらず電導度があまり変化しないのは、溶液構造が逆

ミセルであり、逆ミセルの数はほとんど変わらず、ミセルの膨張が起きていることを示唆している。一方、B点からC点の間で電導度は飛躍的に増加する。ここは低温 (Fig.-1) では、ラメラ液晶が存在する領域であるが、この温度では液晶の融解した bicontinuous 構造である。従って塩水が連続になるため、電導度は急激に増加したと考えられる。C点からはD'相に移行している。この領域では、低温側のD'相の電導度とほぼ同じ対数値になっており、D'相の構造が保たれていると考えられる。したがって低温側ではOm相、ラメラ液晶相、D'相の各1相が孤立して存在しているが、高温側では液晶が融解して、全水油比で等方性の液相が連続する。その構造はアルコールの多い領域では逆ミセルであり、水の多い領域ではコア(核)にほとんど油を可溶化しないD'相構造である。そして、これらの中間領域は bicontinuous 構造をとることが考えられる。

## 謝 辞

実験に協力してくれた牛尾典明氏、ならびに動的光散乱測定に協力していただいたポーラ化成工業(株)横浜研究所鷺谷広道博士に深く感謝します。

〔平成2年(1990年)12月14日受理〕

## 文 献

- 1) K. Shinoda, H. Saito, *J. Colloid Interface Sci.*, 26, 70 (1968)
- 2) K. Shinoda, J. Kunieda, *J. Colloid Interface Sci.*, 42, 381 (1973)
- 3) H. Kunieda, S.E. Friberg, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 54, 1010 (1981)
- 4) H. Kunieda, K. Shinoda, *J. Dispersion Sci. Technol.*, 3, 233 (1982)
- 5) H. Kunieda, K. Shinoda, *J. Colloid Interface Sci.*, 107, 107 (1985)
- 6) E. Pilman, E. Tornberg, K. Lasson, *J. Dispersion Sci. Technol.*, 3, 335 (1982)
- 7) G. Porte, J. Appell, P. Bassereau, J. Marignan, *J. Phys. France*, 50, 1335 (1989)
- 8) F. Mori, J.C. Lim, O.G. Raney, C.M. Elsik, C.A. Miller, *Colloids and Surfaces*, 40, 323 (1989)
- 9) H. Kunieda, H. Asaoka, K. Shinoda, *J. Phys. Chem.*, 92, 185 (1988)
- 10) H. Kunieda, A. Miyajima, *J. Colloid Interface Sci.*, 129, 554 (1989)
- 11) 國枝博信, 藪島一善, 油化学, 38, 642(1989)
- 12) 國枝博信, 藪島一善, 油化学, 38, 996(1989)
- 13) F.B. Rosevear, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 31, 628 (1954)
- 14) B. Kachar, D.F. Evans, B.W. Ninham, *J. Colloid Interface Sci.*, 100, 287 (1984)
- 15) D.D. Miller, J.R. Bellare, D.F. Evans, Y. Talmon, B.W. Ninham, *J. Phys. Chem.*, 91, 674 (1987)
- 16) D.J. Mitchell, G.J.T. Tiddy, L. Waring, T. Bostock, M.P. McDonald, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 79, 975 (1983)
- 17) J.C. Lang, R.D. Morgan, *J. Chem. Phys.*, 73, 5849 (1980)
- 18) P.G. Nilsson, B. Lindman, *J. Phys. Chem.*, 88, 4769 (1984)
- 19) G. Porte, J. Marignan, P. Bassereau, R. May, *J. Phys. France*, 49, 511 (1988)
- 20) M.E. Cates, D. Roux, D. Andelman, S.T. Milner, S.A. Safran, *Europhys. Lett.*, 5, 733 (1988)
- 21) D. Anderson, H. Wennerstrom, U. Olsson, 93, 4243 (1989)
- 22) R. Strey and R. Schomacker, D. Roux, F. Nallet, U. Olsson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 86, 2253 (1990)
- 23) H. Kunieda, K. Haishima, *J. Colloid Interface Sci.*, 140, 383 (1990)
- 24) N. Satoh, K. Tsuji, *J. Phys. Chem.*, 91, 6629 (1987)
- 25) J. Appel, P. Bassereau, J. Marignan, G. Porte, *Colloid Polym. Sci.*, 267, 600 (1989)
- 26) T. Imae, M. Sasaki, S. Ikeda, *J. Colloid Interface Sci.*, 131, 601 (1989)
- 27) C.R. Safinya, E.B. Sirota, D. Roux, G.S. Smith, *Phys. Rev. Lett.*, 62, 1134 (1989)
- 28) E.M. Levin, C.R. Robbins, H.F. McMurdie, M.K. Reser, "Phase Diagrams for Ceramists," The American Ceramic Soc. (1964) p. 5
- 29) Mc. Glashan, "Chemical Thermodynamics," Academic Press Inc. London (1979) Chap. 16.
- 30) K. Shinoda, "Solvent Properties of Surfactant Solutions," Marcel Dekker, Inc., New York (1967) Chap. 2.

Cal

Inte  
tion  
a li  
ene.  
diff  
SurFrc  
gy  
exp

近年、  
電算機カ  
ターはセ  
う。我々  
めとして  
現今、  
モンテオ  
計算対象  
は、まず  
の中に  
ポテンシ  
必要とす  
にはMI  
表面の  
面エン  
く、も  
ゆる界  
いる。表  
線回折  
り得ら